

BADANIA PORÓWNAWCZE SKŁADU FAZOWEGO I SKŁADU CHEMICZNEGO PORCELAN STOMATOLOGICZNYCH: NISKOTOPLIWEJ VITA TITANKERAMIK ORAZ WYSOKOTOPLIWEJ VITA KERAMIK

H. MATRASZEK*, A. STOCH**, CZ. PALUSZKIEWICZ**, ***,
A. ADAMCZYK**, B. TRYBALSKA**

*KATEDRA PROTETYKI, INSTYTUT STOMATOLOGII, COLLEGIUM
MEDICUM UJ, 30-155 KRAKÓW, UL. MONTELUPICH 4.

**WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI AGH,
30-059 KRAKÓW, AL. MICKIEWICZA 30.

*** RODOWISKOWE LABORATORIUM UNIwersYTETU JagIELLO -
SKIEGO, 30-060 KRAKÓW, UL. INGARDENA.

Streszczenie

Przedstawiono wyniki analizy składu fazowego i chemicznego proszków stomatologicznej porcelany niskotopliwej Vita Titankeramik przeznaczonej dla tytanu i jego stopów oraz porcelany wysokotopliwej Vita Keramik przeznaczonej do licowania stomatologicznych aparatów protetycznych ze stopów kobaltowych. W badaniach zastosowano spektroskopię w podczerwieni (FTIR) i dyfrakcję rentgenowską (XRD) do analizy składu fazowego, mikroskopię skaningową (SEM) do obserwacji morfologii proszków oraz mikroanalizę rentgenowską (EDS) do jakościowej analizy pierwiastkowej proszków.

[Inżynieria Biomateriałów, 45, (2005), 12-16]

Wprowadzenie

Wykorzystywane w protetyce stomatologicznej aparaty protetyczne, wykonywane są z metali trwale pokrytych porcelaną. Z punktu widzenia mechaniki są to struktury metalowo-ceramiczne, w których metal oraz materiał ceramiczny zachowują swoje odrębne właściwości fizyczne i mechaniczne [1-3]. Konstruując aparaty protetyczne pod kątem względnie najlepsze dla pacjenta, bezustannie poszukuje się nowych rozwiązań i nowych materiałów o właściwościach biomedycznych podobnych do metali szlachetnych, ale mechanicznie je przewyższających a zarazem łatwiejszych w zastosowaniu [4-7]. Wymagania w zakresie biogodności oraz mechaniki najlepiej spełnia tytan i jego stopy [8-10]. W technice dentystycznej wykorzystywana jest alotropowa odmiana α -Ti. Najlepszym materiałem licującym metalowe konstrukcje protetyczne w stomatologii jest porcelana dentystyczna [11]. Temperatura topnienia α -Ti uwarunkowała termiczną obróbkę nanoszenia powłok modyfikujących powierzchnię tytanu, oraz napalanie porcelany na poziomie poniżej 882,5°C. Vita Titankeramik o temperaturze topnienia (700-800°C) wykracza poza poziom temperatur przyjęty dotychczas dla porcelan niskotopliwych (860-1070°C).

COMPARATIVE STUDY OF PHASE AND CHEMICAL COMPOSITION OF LOW AND HIGH TEMPERATURE DENTAL PORCELAINS

H. MATRASZEK*, A. STOCH**, CZ. PALUSZKIEWICZ**, ***,
A. ADAMCZYK**, B. TRYBALSKA**

*CHAIR OF PROSTHETICS, INSTITUTE OF DENTISTRY, COLLEGIUM
MEDICUM UJ, 30-155 KRAKÓW, UL. MONTELUPICH 4, POLAND.

**DEPT. OF MAT'L'S ENG. AND CERAMICS, AGH-UST,
30-059 KRAKÓW, AL. MICKIEWICZA 30, POLAND.

***ENVIRONMENTAL LABORATORY, JAGIELLONIAN UNIVERSITY,
30-060 KRAKÓW, UL. INGARDENA, POLAND.

Abstract

This paper presents the results of structural and chemical analyses of low-temperature melting porcelain powders Vita Titankeramik applicable to titanium and its alloys, and high-temperature melting porcelain powders Vita Keramik applicable to facing of prosthetic devices made of cobalt alloys. The infrared spectroscopy (FTIR) and x-ray diffraction (XRD) were applied for phase analysis, scanning electron microscopy (SEM) for control of powders' morphology, and X-ray microanalysis (EDS) for qualitative chemical analysis of powders.

[Engineering of Biomaterials, 45, (2005), 12-16]

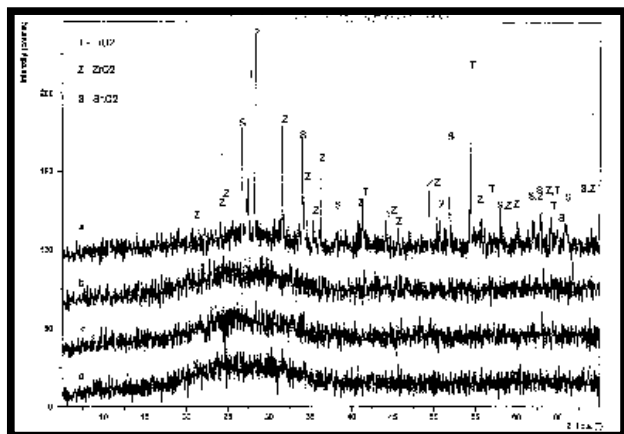
Introduction

Prosthetic devices applied in prosthodontia are made of metals coated with porcelain. From mechanical point of view these are metal-ceramic structures, where metals and ceramics maintain their specific physical and mechanical properties [1-3]. In building prosthetic devices the most convenient for a given patient, new solutions are being sought as well as new materials, with biomedical properties similar to those of noble metals, but better mechanically and easier in application [4-7]. Strict requirements relative to biocompatibility and mechanics are best met so far by titanium and its alloys [8-10]. Allotropic α -Ti is the variety the most often applied in dentistry. The best material used in dentistry for facing metal constructions is dental porcelain [11]. Melting temperature of α -Ti determines thermal processing of coatings modifying titanium's surface and firing of porcelain at the level below 882,5°C. Vita Titankeramik porcelain, with melting temperature 700-800°C, goes beyond the temperature range currently accepted for low-melting temperature porcelains (860-1070°C).

Aim of Work

The aim of the present work was the comparison of structural analyses and chemical compositions, as well as morphologies of powders in dental porcelain designated for facing prosthetic devices:

- made of titanium and its alloys with low-temperature melting porcelain Vita Titankeramik
- made of high-temperature melting porcelain for cobalt



RYS. 1. Dyfraktogramy proszków porcelany Vita Titankeramik.

FIG. 1. Diffraction patterns of Vita Titankeramik porcelain powders.

Cel bada

Celem bada było wykonanie analizy strukturalnej i analizy składu chemicznego, oraz morfologii zestawu proszków wchodzących w skład porcelany dentystycznej przeznaczonej do licowania aparatów protetycznych:

- z tytanu i jego stopów niskotopliwej porcelany, Vita Titankeramik
- wysokotopliwej porcelany dla stopów kobaltowych. Vita Keramik

Badane materiały są produkowane przez niemiecką firmę Vita Omega.

Materiały i metody bada

Materiały

- Porcelana Vita Titankeramik proszki; Opaque OP3, Opaque Dentine 3M2, Dentine 3M2 oraz Bonder Paste.
- Porcelana Vita Keramik proszki: Opaque 01N, Opaque Dentine, Opaque A3, Dentine, AKZ Glaze.

Metody bada

- Skład fazowy proszków badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na Dyfraktometrze Rentgenowskim FMP Seifert XRD 7 przy użyciu lampy Cu, w zakresie $3-70^\circ 2\theta$.
- Badania spektroskopowe w podczerwieni (FTIR) wykonano spektrometrem fourierowskim DIGILAB FTS 60V (Bio-Rad) metodą pastylek w KBr w zakresie średniej podczerwieni $400-4000\text{ cm}^{-1}$.
- Badanie morfologii przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym Phillips XL 30 wyposażonym w mikroanalizator rentgenowski Link ISIS-EDS. Z jego pomocą wykonano jako cięcia analizy chemiczne dwóch rodzajów proszków. Badane proszki nanoszono na taśmę przewodzącą i napyłano w gładkim grafitowym.

Wyniki bada

Badania proszków metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD

Analiza dyfraktogramów niskotopliwej porcelany (RYS.1) charakteryzujących się podniesieniem tła, oraz podobnymi kształtami wskazuje obecność amorficznej fazy krzemianowej i glinokrzemianowej i wykazuje, że proszki 3M2 Dentine,

alloys, Vita Keramik

Both materials are manufactured by German company Vita Omega.

Materials and methods

Materials

- Powders of Vita Titankeramik porcelaine; Opaque OP3, Opaque Dentine 3M2, Dentine 3M2, and Bonder Paste.
- Powders Vita Keramik: Opaque 01N, Opaque Dentine, Opaque A3, Dentine, AKZ Glaze.

Methods of investigation

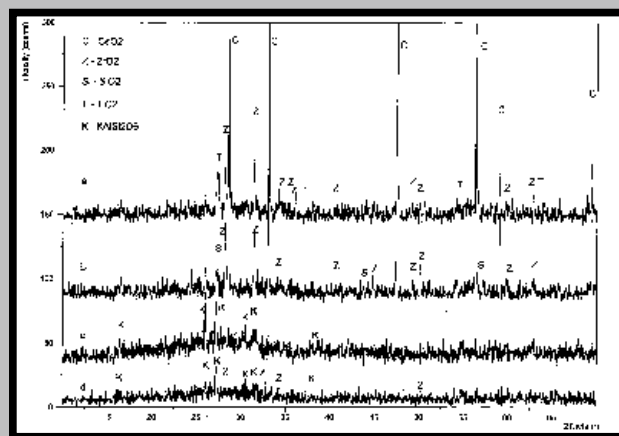
- The phase composition of powders was examined by X-ray diffraction (XRD), using X-ray Diffractometre FMP Seifert XRD 7 with Cu lamps, within the range of $3-70^\circ 2\theta$.
- The infrared spectroscopic (FTIR) measurements were performed using the Fourier Spectrometre DIGILAB FTS 60V (Bio-Rad) applying the pallet method in KBr, within the medium infra-red range of $400-4000\text{ cm}^{-1}$.
- The morphology was examined using scanning electron microscope Phillips XL 30 equipped with X-ray microanalyser Link ISIS-EDS. Qualitative chemical analyses were performed using this device for both types of powders. The examined powders were spread on conductive tape and graphite coated.

Results

X-ray diffraction (XRD) examination of powders

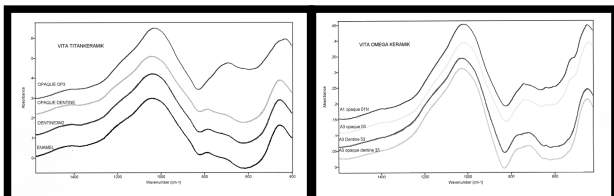
The analysis of diffraction patterns of low-temperature melting porcelaine (FIG.1), characterized by increased background and similar shapes, indicates the presence of amorphous silicate and aluminosilicate phase, and proves that powders 3M2 Dentine, Opaque Dentine and Bonder Paste do not contain crystalline phases. On the other hand the diffraction pattern of powder Opaque OP3 indicates, along with amorphous silicate and aluminosilicate phases (increased background), also crystalline components in form of oxides: titania and zirconia, plus small amounts of tin oxide. These oxides attribute coating properties to this porcelaine.

The analysis of two identical diffraction patterns of powders of low-temperature melting porcelaine (FIG.2) indicates crystalline phases in powders Opaque 01N and Opaque A-3, with identical oxides of cerium, zirconium, and some



RYS. 2. Dyfraktogramy proszków porcelany Vita Keramik.

FIG. 2. Diffraction patterns of Vita Keramik porcelain powders.



RYS. 3a, b. Zestawienie widm absorpcyjnych w podczerwieni (FTIR) dla proszków porcelany Vita Titankeramik (a) i proszków Vita Keramik (b). FIG. 3a, b. The IR absorption spectra (FTIR) of (a) Vita Titankeramik porcelain powders and (b) Vita Keramik powders.

Opaque Dentine, oraz Bonder Paste nie zawierają zdecydowanie faz krystalicznych. Natomiast dyfraktogram proszku Opaque OP3 obok amorficznej fazy krzemianowej i glinokrzemianowej (podniesione tło) wskazuje krystaliczne składniki w postaci tlenków tytanu, cyrkonu i niewielkich ilości tlenku cyny. Tlenki te nadają warstwie porcelany właściwość kryształową.

Analiza dwóch identycznych dyfraktogramów proszków wysokotopliwej porcelany (RYS. 2) pokazuje krystaliczne fazy w proszkach Opaque 01N oraz Opaque A-3 z tymi samymi rodzajami tlenków ceru, cyrkonu i pewną ilość kwarcu w obydwu proszkach. W tych badaniach tło zostało wygaszone dla uwypuklenia małej obecności faz krystalicznych i dominującej fazy krzemianowej. Proszki Opaque Dentine i Dentine na dyfraktogramach XRD charakteryzują się głównie podniesionym tłem w zakresie $15-35^\circ 2\theta$, wskazując na obecność amorficznej fazy glinokrzemianowej. W proszku Dentine dają się zauważyć refleksy od ZrO_2 , TiO_2 .

Badania spektroskopowe FTIR proszków porcelany Vita Titankeramik i Vita Keramik

W widmach IR, dla poszczególnych proszków charakterystyczne pasma absorpcyjne w podczerwieni występują w obszarze $400-2000\text{ cm}^{-1}$. Przedstawione zestawienie widm ograniczone do tego zakresu czynnikiem (RYS. 3a, b).

Najmocniejsze pasmo absorpcyjne w obszarze $1000-1029\text{ cm}^{-1}$ w widmach IR wszystkich badanych proszków pochodzi od rozciągających drgań mostkowych wiązania Si-O-Si pomiędzy tetraedrami krzemotlenowymi. Drugie intensywne pasmo IR, obecne w widmie wszystkich badanych proszków, lokuje się w obszarze $450-460\text{ cm}^{-1}$ i pochodzi od zginających drgań wiązania O-Si-O w tetraedrze krzemotlenowym. Obecność tych dwóch charakterystycznych pasm świadczy o dominacji fazy krzemianowej we wszystkich badanych proszkach. Rozmyte pasmo IR w obszarze $780-800\text{ cm}^{-1}$ przypisuje się drganiom zginającym wiązania O-Si-O w tetraedrze $[SiO_4]^{4-}$. Pasma to w badanych próbkach jest przesunięte do wartości $720-700\text{ cm}^{-1}$, na skutek oddziaływania kationów np. alkaliów, tytanu lub cyny. Pasma IR w zakresie $1400-1410\text{ cm}^{-1}$ mogą być związane z obecnością w glazurach, chociaż trudno wykluczyć również obecność azotanów. Duża szerokość połowkowa pasm absorpcyjnych wskazuje, iż poszczególne proszki stanowią fazy krzemianow lub glinokrzemianow w stanie niskokrystalicznym. Potwierdzają to badania strukturalne metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Badania morfologii i składu chemicznego proszków metodą mikroskopii skaningowej SEM i mikroanalizy rentgenowskiej EDS

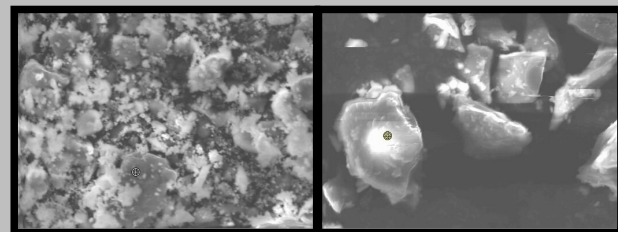
Analiza morfologii proszków Vita Titankeramik wykazała, iż Opaque OP3 zawiera ziarna średnicy do $50-60\text{ }\mu\text{m}$, mniejsze o średnicy $15-20\text{ }\mu\text{m}$ oraz ziarna bardzo drobne. Opaque Dentine tworzy ziarna średniej i dużej wielkości.

amount of quartz in both powders. In these investigations the background was blanked to bring out small amounts of crystalline phases and the domination of silicate phase. Powders Opaque Dentine and Dentine are characterized on XRD diffraction patterns by increased background within the range $15-35^\circ 2\theta$, which indicates the presence of amorphous alumino-silicate phase. In Dentine powder's diffraction pattern the lines from ZrO_2 and TiO_2 can be observed.

The FTIR spectroscopic examination of Vita Titankeramik and Vita Keramik porcelain powders

In IR spectra of analyzed powders, the characteristic absorption bands occur within the range of $400-2000\text{ cm}^{-1}$. The spectra presented here are limited to this frequency range (FIG. 3a, b). The strongest absorption band within the range of $1000-1029\text{ cm}^{-1}$ in IR spectra of all examined powders originates in tensile bridging vibrations of Si-O-Si bonds among the silicon-oxide tetrahedrons. Second most intensive IR band, present in the spectra of all examined powders, is located within the range of $450-460\text{ cm}^{-1}$ and originates in bending vibrations of bonds O-Si-O within the silicon oxide tetrahedron. The presence of these two characteristic bands proves the domination of silicate phase in all examined powders. Broadened IR band in $780-800\text{ cm}^{-1}$ range can be ascribed to bending vibrations of O-Si-O bonds in $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedron. This band is shifted in the examined samples up to the values of $720-700\text{ cm}^{-1}$, due to cation interactions, e.g. alkaline, titanium or tin. Bands within the IR range $1400-1410\text{ cm}^{-1}$ can be related to presence of carbonates, although presence of nitrates can not be excluded.

Large half-width of IR absorption bands indicates that these particular powders are made of poorly crystallized silicate or alumino-silicate phase. These results are confirmed by other structural investigations using the X-ray diffraction methods.



RYS.4. Morfologia SEM proszku Opaque 01N.

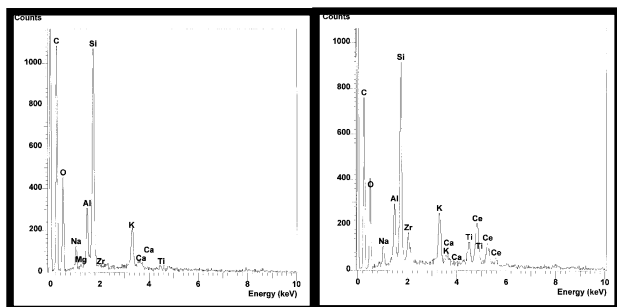
FIG.4. The SEM Morphology of Opaque 01N powder.

RYS.5. Morfologia SEM proszku Dentine Vita Keramik.

FIG.5. The SEM Morphology of Dentine Vita Keramik powder.

Examination of morphology and chemical composition of powders by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray microanalysis (EDS)

The analysis of morphology of Vita Titankeramik powders showed that Opaque OP3 contains large grains, of diameters of up to $50-60\text{ }\mu\text{m}$, also smaller grains, with diameters $15-20\text{ }\mu\text{m}$, and very fine grains. The Opaque Dentine powders are made of medium and large irregular grains in the range of $10-50\text{ }\mu\text{m}$. Large grains of up to a few dozens of micrometres contain also 3M2 Dentine. Bonder Paste consists of finer, mostly oval grains. The EDS microanalysis showed the same composition in all powders, with domination of silicon, aluminum, potassium, sodium. The Opaque OP3 additionally contains some titanium, and



RYS. 6. Mikroanaliza EDS proszku Dentine Vita Keramik.
FIG. 6. The EDS Microanalysis of Dentine Vita Keramik powder.

RYS. 7. Mikroanaliza EDS proszku Opaque 01N Vita Keramik.
FIG. 7. The EDS Microanalysis of Opaque 01N Vita Keramik powder.

regularnych kształtach od 10-50 mm. Duże ziarna o średnicy do kilkudziesięciu mikrometrów posiada też 3M2 Dentine. Bonder Paste składa się z ziaren drobniejszych o kształtach owalnych. Mikroanaliza EDS pokazała, we wszystkich proszkach ten sam skład, z dominacją krzemu a następnie glinu, potasu, sodu. Opaque OP3 dodatkowo zawiera tytan a 3M2 Dentine miedź.

Analiza morfologii proszków Vita Keramik Opaque 01N i Opaque A3 (RYS. 4, 5) wykazała wielkość ziaren drobnych i bardzo drobnych. Proszki Dentine i Opaque Dentine zawierają natomiast ziarna duże, o nieregularnych kształtach.

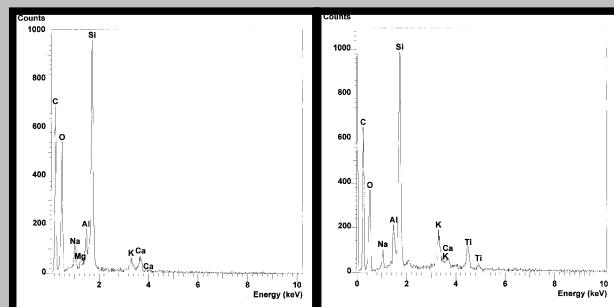
Mikroanaliza EDS wykonana przy powiększeniu 2000x wykazała podobieństwo w składzie pierwiastkowym Dentine i Opaque Dentine. Obydwa proszki zawierają krzem, glin, potas, sód, bardzo niewielkie ilości wapnia, oraz stwierdzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej faz leucytu (glinokrzemianu potasowo-sodowego). Opaque 01N i Opaque A3 wskazują bardzo zbliżony skład pierwiastkowy z największymi ilościami krzemu, potem glinu, potasu, cyrkonu, sodu, ceru i tytanu. Cer, tytan i cyrkon występują jako tlenki krystaliczne. Potwierdzają to wyniki badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej przedstawione na RYS. 2.

Podsumowanie

Porównawcza charakterystyka proszków wchodzących w skład niskotopliwej i wysokotopliwej porcelany stomatologicznej pozwala na stwierdzenie, iż obydwa rodzaje porcelany bazują na krzemianach i glinokrzemianach potasowo-sodowych o niskiej krystaliczności. W porcelanie niskotopliwej jedynie Opaque OP3 zawiera krystaliczne, zmniejszające dodatki tlenków cyrkonu, tytanu i cyny. Natomiast porcelana wysokotopliwa w Opaque 01N i Opaque A3 zawiera krystaliczne domieszki tlenków cyrkonu, tytanu i ceru. Są to tlenki zmniejszające, nadające tym warstwom porcelany nieprzezierność (warstwy kryjące metal). Podczas obserwacji zglądów poprzecznych można obserwować w drówkach jonów w poprzek granicy fazowej i wnioskować o charakterze wiązania powłoki ceramicznej z metalicznym podłożem. Przeprowadzone badania składu fazowego i pierwiastkowego obydwu rodzajów porcelany pozwalają ułatwić zrozumienie reakcji przebiegających na granicy faz metal-porcelana podczas napalania porcelany na metalowe konstrukcje stomatologicznych aparatów protetycznych.

Podziękowania

Autorzy wyrażają wdzięczność Komitetowi Badań Naukowych za finansowanie tego tematu przez Grant Nr 4 T08A 045 23



RYS. 8. Mikroanaliza EDS Bonder Paste Vita Titankeramik.
FIG. 8. The EDS Microanalysis of Bonder Paste Vita Titankeramik powder.

RYS. 9. Mikroanaliza EDS proszku Opaque OP3 Vita Titankeramik.
FIG. 9. The EDS Microanalysis of Opaque OP3 Vita Titankeramik powder.

3M2 Dentine contains copper.

The EDS microanalysis performed at the magnification of 2000x showed similarities of elemental composition of Dentine and Opaque Dentine powders. They both contain silicon, aluminum, potassium, sodium, small amounts of calcium, and confirmed by the X-ray diffraction method phase of leucite (potassium-sodium aluminosilicate). Opaque 01N and Opaque A3 show very similar elemental composition with highest content of silicon, then aluminum, potassium, zirconium, sodium, cerium and titanium. Cerium, titanium and zirconium exist in form of crystalline oxides. These results are confirmed by results obtained with use of X-ray diffraction analysis shown in FIG. 2.

Summary

The comparative characterization of powders constituting dental porcelains with low and high melting points allows to conclude that both porcelains are based on silicates and aluminosilicates of sodium and potassium with low crystallinity. In low-melting porcelaine type only Opaque OP3 contains crystallized oxide opacifiers, mainly zirconium, titanium and tin.

Among the high melting porcelaines the Opaque 01N and Opaque A3 contain the crystalline additives of oxides of zirconium, titanium and cerium. These are opacifying oxides, giving non-transparency to these porcelaine layers (metal coating layers). Observations of polished cross-sections indicate the ion migration across the interphase, and allow to draw conclusions regarding the character of bond between the ceramic layer and metal substrate. Examination of phase and elemental compositions of both porcelains facilitate the understanding of reactions taking place at the metal-porcelain interphase during hot-stuffing of porcelaine coatings on metal constructions of dental prosthetic devices.

Acknowledgements

The Authors wish to express their thanks to Scientific Research Committee (KBN) for financing this research work with Grant Nr 4 T08A 045 23

- [1] Majewski S.: Podstawy protetyki w praktyce lekarskiej i technice dentystycznej. Wydawnictwo Stomatologiczne SZS-W w Krakowie. Kraków 2000.
- [2] Majewski S.: Propedeutyka klinicznej i laboratoryjnej protetyki stomatologicznej. Wydawnictwo Medyczne Sanmedica. Warszawa 1997.
- [3] Yamamoto M.: Podstawowa technika budowania warstw porcelany na metalu. Wydawnictwo Quintesencja, 1999.
- [4] Matraszek H. Badanie twardości powłok kompozytowych na podłożach tytanowych. Ogólnopolska XIX konferencja naukowo-szkoleniowa sekcji protetyki PTS. Jastrzębia Góra 12-14. X. 2001.
- [5] Stoch A.: Ceramiczne powłoki ochronne nanoszone metodą zol- i metodą elektroforezy. Materiały IV Krajowej Konferencji Korozyjnej "Korozja '93", Warszawa 1993.
- [6] Stoch A., Matraszek H., Długo E., Cz. Paluszkiwicz: "Silica sol-gel sublayers in the titanium-alloy-ceramic joints on dental devices." International Conference on Sol-Gel Materials' 03. 15-20 June 2003 Szklarska Poręba, Poland.
- [7] Matraszek H., Stoch A., Paluszkiwicz Cz., A. Brońek, E. Długo: Zastosowanie metody zol- i w praktyce dentystycznej. Inżynieria Biomateriałów 2002 nr 23, 24, 25. 72. (72-74). 2.
- [8] Majewski S.: Protetyka stałych uzupełnień z białych. Wydawnictwo SZS-W. Kraków 1998.
- [9] Kupper H. Czysty tytan jako alternatywny materiał w protetyce stomatologicznej. Quintessence, 1994, 7.
- [10] Romanowicz M., Janicki M.: Tytan - zastosowanie w protetyce, nowe możliwości przy wykonywaniu stałych i ruchomych uzupełnień protetycznych, Stomatologia Współczesna, 1998.
- [11] Majewski S.: Wprowadzenie do klinicznej i laboratoryjnej protetyki stomatologicznej. Wydawnictwo AM, Kraków 1991.